espegation accumion fier

TRIMERIZATION CATALYST OF ETHYLENE AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE USING THE SAME

Publication number: JP2002172327 Publication date: 2002-06-18

Inventor: YOSHIDA OSAMU; YAMAMOTO TOSHIHIDE; OKADA

HISANORI: MURAKITA YOSHIYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

mational: B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00;

C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;

B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107

- European:

Application number: JP20000374701 20001205 Priority number(s): JP20000374701 20001205

Report a data error here

Abstract of JP2002172327

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture 1-hexene efficiently and highly selectively from ethylene. SOLUTION: A trimerization catalyst of ethylene is obtained by bringing a chromium complex having a neutral multidentate ligand, which has a tripod type structure represented by ACIBA (n is an integer of 1-3, A is a neutral multidentate ligand having a tripod type structure, Cr is a chromium atom and B is at least one component selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom and a straight chain or branched alkyl group), into contact with an alkyl metal compound in a solution containing 10 vol.% or more of an alkane compound. This catalyst is used in the trimerization of ethylene.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出顧公開番号 特別2002-172327 (P2002-172327A)

(43)公開日 平成14年6月18日(2002.6.18)

| (51) Int.Cl.? | 群別部:号 | F I | デーマコート* (参考) |
|---------------|-------|---------------|--------------|
| B01J 31/22 | | B 0 1 J 31/22 | Z 4G069 |
| C 0 7 C 2/32 | | C 0 7 C 2/32 | 4H006 |
| 11/107 | | 11/107 | 4 H 0 3 9 |
| // CO7B 61/00 | 300 | C 0 7 B 61/00 | 300 |

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 9 頁)

| (21)出願番号 | 特膜2000-374701(P2000-374701) | (71)出顧人 | 000003300 |
|----------|-----------------------------|----------|------------------|
| | | | 東ソー株式会社 |
| (22) 出順日 | 平成12年12月 5 日(2000, 12.5) | | 山口県新南陽市開成町4560番地 |
| | | (72)発明者 | 吉田 統 |
| | | | 三重與桑名市新西方 6 -304 |
| | | (72)発明者 | 山本 敏秀 |
| | | | 三重県四日市市別名3 「目5-1 |
| | | (72) 発明者 | 岡田 久則 |
| | | | 三重果四日市市発放町366-1 |
| | | (72)発明者 | |
| | | | 三重県四日市市別名3 『目4-1 |
| | | | |
| | | | 最終頁に続く |

(54) [発明の名称] エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 ACrB_n

(1) (式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多差配位すであり、Crは2中A版子、Bは大業ア、ハロケッ原子、及び直鎖もしくは分核状のアルキル基からなる群より演賞れる1種以上を表す。) で示される三脚型構造を有する中性の多域配位子が配位したフロム関係とアルタル金配信合物を、10容光次以上のアルカン化合物を含む溶液中において接触させることにより得られる機能等用いる。

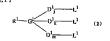
【特許請求の範囲】

【請求項1】10容量%以上のアルカン化合物を含む溶液中で、下記一般式(1)

ACrB, (1)

(式中、 向は1~3の整数である。 Aは三脚型構造を有 する中体の多序配位子であり、C rは2つム属子、 Bは 水素原子、ハロショ原子、 Bび a g数 b しくばか強力 ルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。) で 示される三脚型構造を有する中性の多身配位子が配位し たクロム組体とアルキル金属化合物を接触させることに より得られるエチレンの三単化地線。

【請求項2】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、 下記一般式(2) 【化1】



(式中、J, k, mはそれぞれ独立して0~6の整数で ある。Dはそれぞれ独立して電機速を有していてもよ い2幅の炭化火米器。L)はそれぞれ境立して開展表 4族、15族、16族または17族元素を含有する置換 基を表す。また。G1は炭素または27条、R1は木紫原 子、炭素数1~10のアルギル塩または炭素数6~10 のアリール基を表す。)または下記一般式(3) 【化2]

$$\left(R^{2}\right)_{\overline{U}}G^{2} = D^{2}_{\overline{b}} = L^{2}$$

$$D^{2}_{\overline{b}} = L^{2}$$

$$D^{2}_{\overline{c}} = L^{2}$$
(3)

(式中、a、b、cはそれぞれ独立して0~6の整数で あり、山は0または1の熟数である。D*はそれぞれ独 立して置機基を有していてもよい2面の更化や蒸蒸、L 「4とれぞれ独立して周囲集14旅、15旅、16旅、16旅 では17能元業を有する要職金を表す。また、6年は 魔素原子またはリン原子、R*は酸素原子またはイオウ 原子を表す。)で示される三座配位子であることを特徴 とする誘歩第1を認知のエチレンの三単作機数

【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子がf acialに配位したクロム銀体を用いることを特徴と する請求項1または2に記載のエチレンの三量化触媒。 【請求項4】アルキル金属化合物が、下記一般式(4) R、MX。 (4)

(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であっ て、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグ ネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、 は炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれる 1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシド葉、アリ ール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする 請求項1~3に記載のエチレンの三量化極健。

【請求項5】アルカン化合物が、炭素数1~60の炭化 水素化合物であることを特徴とする請求項1~4に記載 のエチレンの三量化軸媒。

【請求項6】請求項1~5に記載のエチレンの三量化触 媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とする エチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化 触媒及だこの触盤を用いたエチレンの三量化方法に関す る。さらに詳しくは、線状低密族ポリエチレン (ししD PB)の原料コモノマーとして有用な1ーへキセンをエ チレンから効率よく、かつ高速状的に製造するエチレン の三量化数線、及びその触媒を用いたエチレンの三量化 方法に関する。

[0002]

【従来の検病】エチレンを二葉化して1 ーへキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いること な方法において、クロム化合物を触媒として用いること は公知である。例えば、特問期62 - 265237分 報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウム オキンド及びドナー配位すからなる触媒系が開示されている。特期9-6-239920分組には、クロム化合物、 、七ロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライドからなる触媒系が、また物研平8-59732号公 様には、クロん伦物、金属アルキル化合物及び修了ドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されてい

[0003]また、特勝甲6-298673号公報に
は、夕日きり私の多楽配位子であるホスフィン、ハンン及び/またはスチビンとの配位結体とアルミノキサンからなる触媒が暗示されている。さらに、特別甲10-7712号が保には、特定の要素を位子が低位とフロムの場業結体でアルキル指体とアルミコンム化合物かなる金輪媒が、新甲710-231317号公保に、環状ボリアミンまたはヒドロトリス(ビラゾリル)ボレートが電量したプロム部体とアルキルアルミニウム化合物からなる機関が開こされている。

[0004]

【現野が解決しようとする機能】しかし、特別階62 2 26523 7号公情に記載の方法では、1 - ハキセンと 同時にポリエチレンが多く御生する欠点があった。特開 平6 - 239920号公情に記載の方法は、ポリエチレ ンの副生が少なく、このにはかなりが違されている が、触髪の構成成分であるとロール各市化合物は、空気 に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化し やすい、従って、取り扱いが難しいほかりか、反応参言 後には着を成分を除去するための埋まなは新たな参言

を必要とする等。工業的な触媒としては十分なものでは なかった。特開平8-59732号公報に記載の方法で は、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物 の化合物群の中で活性を得るには、ある特定のイミド化 合物(マレイミド)を用いる必要がある。マレイミドは 溶解性が低いため触媒測製が煩雑であり、入手が難しい ばかりか高価であり、経済性の面においても問題があ る、特開平6-298673号公報に記載の方法では、 実験例の再現性に問題がある、特開平10-7712号 公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があ る。特開平10-231317号公報に記載の方法は、 ポリエチレンの生成が多く、オリゴマー中の1-ヘキセ ン選択性も低いという欠点がある。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたもの であり、その目的はLLDPEの原料コモノマーとして 有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく。かつ高漢 状的に製造し、しかも取り扱いの容易をエチレンの三量 化触媒、及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を 提供することである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは 上記の課 騒を解決するため鋭意検討を行った結果。10容量%以 上のアルカン化合物が溶媒中に存在する状態で、特定の 多座配位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物 との接触によって得られる三量化触媒は、安定で取り扱 いが容易であり、しかもこれを用いると高い活性でエチ レンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが 生成することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、アルカン溶媒の存在下にお いて、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した クロム錯体とアルキル金属化合物との接触によって得ら れるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの 三量化方法に関する。

[00081

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳し く説明する。

【0009】本発明においては、エチレンの三量化齢媒 を構成する一成分として、下記一般式(1) (1)

ACr Bn

(式中、nは1~3の整数である。Aは三脚型構造を有 する中性の多摩配位子であり、Crはクロム原子 Bは 水素原子、ハロゲン原子、及び直鎖もしくは分岐状のア ルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で 示される三脚型構造を有する中性の多序配位子が配位1. たクロム錯体が用いられる.

【0010】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構 造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特 に限定されないが、例えば、下記一般式 (2)

[0011]

【化3】

$$R^{1} - G \xrightarrow{D^{1}_{\underline{k}} - L^{1}} L^{1} \qquad (2)$$

【0012】(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0 ~6の整数である。D1はそれぞれ独立して置換基を右 していてもよい2価の炭化水素基、L1はそれぞれ独立 して周期表14族、15族、16族または17族元素を 含有する置換基を表す。また、GIは炭素またはケイ 素、R1は水素原子、炭素粉1~10のアルキル基また は炭素数6~10のアリール基を表す。)または下記ー (3)

[0013] [4:4]

$$\left(R^2\right)_{\underline{\underline{u}}}G^2 = D^2_{\underline{\underline{u}}} - L^2$$

$$(8$$

【0014】(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0 ~6の整数であり、uは0または1の整数である。D2 はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭 化水素基、L2はそれぞれ独立して周期表14族、15 族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。 また、G2は窒素原子またはリン原子、R2は酸素原子ま たはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子が好演 なものとして挙げられる。

【0015】上記一般式(2)及び(3)において、D 1及びD2としては特に限定されるものではないが、例2 ば、アルキレン基、シクロアルキレン基 ファニレン 基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、 その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の アルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ 基類等が挙げられる。

【00161一般式(2)及び(3)において、L1及 びし2で示される周期表14族、15族、16族または 17族元素を含有する置換基は特に限定されるものでは ないが、例えば、メトキシ基 エトキシ基 プロポキシ 基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基。 2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基 類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブ チルチオ基等のアルキルチオ基類 ファニルチオ基 ト リルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基。 ジエチルアミノ基、ビス (トリメチルシリル) アミノ基 等のジアルキルアミノ基類。ジフェニルアミノ基等のジ アリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルア リールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホ スフィノ基等のジアルキルホスフィノ基類、ジフェニル ホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホ スフィノ基類、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキ ルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【〇〇17】 また、フリル法、ベングフリル基、チェニル基、ベングチエニル基、ビラブリル基、トラブリル基、メランブリル基、とロジル基、イミグソリル基、インバイミグソリル基、インドイミグソリル基、オフトリル基、イントロースを介えては「下原元素を合有する 接来解基類が等けられる。これらの体実模差類の便上置 検索としては、例えば、メチル基、エチル基、フェニル基等が同分した。 、ブチル基、ステル基、ステルス・ステルン

【0018】一般式(2)におけるR!は特に銀定され、 るものではないが、例えば、水素原子、メチル基、エチ ル基、プロピル基、ブチル基、ペンジル基、ヒドロキシ メチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロブ ロビル基等の炭素数1~10のアルキル基類。またはフ ェニル基、pーメチルフェニル基、pークロロフェニル 基等の炭素数6~10のアリール基類が挙げられる。 【0019】上記一般式(2)及び(3)で示される= 脚型構造を有する中性の三座配位子は特に脚定されるも のではないが、例えば、周期表14年、15年、16年 または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子と しては、トリス (メトキシメチル) メタン、1、1、1 ートリス (メトキシメチル) エタン、1、1、1ートリ ス (メトキシメチル) プロバン、1, 1, 1-トリス (メトキシメチル) ブタン、1、1、1-トリス (エト キシメチル) エタン、1、1、1-トリス (プロポキシ メチル) エタン、1、1、1 - トリス (ブトキシメチ ν) エタン、1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタン等の含酸素三座配位子類、1、1、1-トリス (メチルチオメチル) エタン、1、1、1-トリス (ブ チルチオメチル) エタン、1、1、1 ートリス (フェニ ルチオメチル) エタン等の含イオウ三座配位子類、1. 1,1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1, 1.1-トリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の 含窒素三座配位子類、1.1,1-トリス (ジフェニル ホスフィノメチル) エタン、1,1,1-トリス (ジメ チルホスフィノメチル) エタン、1,1,1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタン等の含リン三座配 位子類が挙げられる。

【0020】さらに、周期終14歳、15歳、16歳ま たは17歳元素を含有する複業概差を持つ多確配位子と しては、トリフルメタン、トリス(5ーメチルース フリル)メタン、トリス(5ーエチルー2ーフリル)メタン、ト メタン、トリス(5ーエチルー2ーフリル)メタン、1、 1、1ートリフリルエタン、トリフリル市スフィンオキシド等の含 酸素二単配位子類、トリス(チエエル)メタン等の含れ オフラの総位子で加り、トリス(チエエル)メラン・トリ χ (3, 5 ージメチル・1 ー ピラゾリル) メタン、トリ χ (3, 5 ージイメアロビル・1 ー ピラブリル) メタ χ 、トリス(3, 5 ージフェニル・1 ー ピラブリル) メタ χ シ、1、1、1 ートリス(3, 5 ージメチル・1 ーゼ χ カプリル) χ シ、1、1、1、1 ートリス(3, 5 ージメ χ チル・1 ー ピラブリル) χ アロバン、1、1、1 ートリス (3, 5 ージメチル・1 ー ピラブリル) χ シ、トリス (2 ー ピリジル) χ タン、トリス(6 ーメチル・2 ーピ χ リンド カース・ス・トリス(2 ーピリジル) χ シンド トリス(2 ーピリジル) χ ス・トリス(2 ーピリジル) χ ス・トリス(2 ーピリジル) χ シン等の χ 会職 χ エ・アンオキシド、トリス(2 ーピリジル) χ クン等の χ 会職 χ テルフ、「ローイミ χ アンリン等の χ 会職 χ テルフ、「ローイミ χ アンリン等の χ 会職 χ テルフ、(1 ー イミ χ アンリン等の χ 会職 χ テルフ、(1 ー イミ χ アンリンド

【0021】木兜男において、上記一根式(1)のBで 用いられるハロケン版子は特に限定されるものではない が、例えば、ファ素度子、塩素原子、臭素原子とはつ ウ素原子等が挙げられる。また、直接もしくは分娩状の アルキル基としては特に限定されるものではないが、例 えば、メチル塩、エチル基、プロビル基、ブチル素、シ クロヘキシル素、ベンジル基またはフェニル基等が挙げ られる。

【0022】上記一般式(1)で示されるクロム錯体の 具体的な例としては特に限定されるものではないが 例 えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロ ライド (III) 、トリス (メトキシメチル) メタンク ロム (ベンジル) ジクロライド (I I I) 、1, 1, 1 ートリス (メトキシメチル) エタンクロムトリクロライ ド(III)、1,1,1-トリス(エトキシメチル) エタンクロムトリクロライド (I I I) 、1, 1, 1-トリス (プトキシメチル) エタンクロムトリクロライド (III), 1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタンクロムトリクロライド([I I I)、トリフリルメ タンクロムトリクロライド(III)、1、1、1-ト リス (メチルチオメチル) エタンクロムトリクロライド (III)、1、1、1-トリス (ジメチルアミノメチ ル) エタンクロムトリクロライド (『「『) トリス (ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (II I)、トリス(3.5-ジメチル-1-ピラゾリル)メ タンクロムトリクロライド(III)、トリス(3.5 ージメチルー1ーピラゾリル) メタンクロム (ヒドリ ド) ジクロライド (III)、トリス (3、5ージメチ ルー1ーピラゾリル) メタンクロム (ベンジル) ジクロ ライド(III)、トリス(3、5-ジメチルー1ービ ラゾリル) メタンクロム (エチル) ジクロライド (II I)、トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メ タンクロムトリベンジル(III)、1、1、1-トリ ス(3.5-ジメチルー1-ピラゾリル)エタンクロム トリクロライド(III)、トリス(3,5-ジイソプ ロビルー1 - ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (I I I) 、トリス (3,5~ジフェニル~1~ピラゾ

リル)メタンクロムトリタロライド (111)、トリス (2 ~ 世リジル) メタンクロムトリクロライド (1 11)、トリス (6 ~ メテル~2~ セリジル) メタンクロ ムトリクロライド (111)、トリス (2~ セリジル) アミングロムトリクロライド (1111)、トリス (1 イミグアリル) メタンクロムトリクロライド (11 1) 1 1 1 1 - トリス (ビメオルセスフィメネ

I)、1、1、1ートリス(ジメチルホスフィ/メチル) エタンクロムトリクロライド(111)、1、1、1、1・トリス(ジェニルホスァイ/メチル) エタンクロムトリクロライド(111)、1、1・トリス(ジエテルホスフィ/メチル) エタンクロムトリクロライド(111)等がような。

【0023】これらのうち地域活性の雨から、一般な (1)で示される一脚型構造を有する中性の多層配合 としては、採薬基基を持つ余葉業三層配位子類が対まし く用いられ、より資ましてはトリス(3,5 ランメチル ー1・セラソリルメタンが用いられる。また、易としてはいロゲン原下が容ましく用いられる。たらに許まし い三脚型構造を有する中心を配色に子が配位したクロ と関格としては、トリス(3,5 ランメチルー1・ピラ ソゾル)メタンクロムトリクロライド(111)等が用いられる。

【0024】本発明において、上記の三脚型構造を有す る中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特 に限定されるものではないが、例えば、多摩配位子とク ロム化合物とから公知の錯体形成法 [例えば、Inor g. Chem., 25, 1080 (1986) 等]によ り容易に合成することができる。この場合、使用できる クロム化合物としては特に限定されるものではないが、 例えば、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、 臭化クロム(III)、臭化クロム(II)、ヨウ化ク ロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム (I I I) 、フッ化クロム (I I) 、トリス (テトラヒ ドロフラン) クロムトリクロライド(III)、トリス (1,4-ジオキサン)クロムトリクロライド(II I)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライ ド(【【】】)、トリス(ピリジン)クロムトリクロライ ド([[]])、トリス(アセトニトリル)クロムトリク ロライド (I I I) 等が挙げられる。

[0025] 前記の多慮配付下とクロム化合物を反応さ セ、クロム結体を形成させる際のクロム金属の遺態は特 に制限されない、また、ここで用いられる溶解をしては 特に限定されるものではないが、有機環境が付ましく用 いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ペブタン、オ クタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカルン等 の間筋炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、 クメン、トリメナルベンセン等の芳香炭化水素類、ジ エチルエーデル、デトラヒドロフラン等のエーテル類、 塩化メチレン、グロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン 低炭化水素粉が呼びられる。また、記滑線はそれぞれ 単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用い ることも可能である。

【0026】また、端体形成反応は、一80℃から使用する反応薄線の構成すでか任意の温度で行われ、好ましくは20~20℃である。反応薄線の濃度は大いでは20~20℃である。反応等線の連続として持つ48時間にある。とか、反応あっかべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び常媒は十分に必要しておくことが新ましい。また、原料及び常媒は十分に必要しておくことが新ましい。

【0027】さらに別途合成法として、上記の方法により合成した三期型開途を有する中性の多縁配位干が配位 したクロムハロゲン鎖体を原料に、アルキル会職化合物 や金属とドリド化合物を溶媒中で反応させて、本発明の 三脚型構造を有する中性の多縁配位子が配位したクロム 組体を合成しておよい。

[0028] 多極配位子が配位したクロム錯体は、通常 固体として沈良するので、 ろ別により反応溶媒から分離 できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄 を行い、次いで蛇域してエチレンの二量化触媒の構成成 分の一つであるクロム錯体が全成される。なお、沈股し ない場合は、溶解電、資溶線の流加あるいは冷虫処理 等により次費をせることができる。

[0029]本発明においては、三脚度開始を有する中性の多原配位子が配位上かつ口ム錯体のうち、その多能配位子が配位したつ口ム錯体を別いるとが終ましい。多歴配位子が「acialに配位したクロ人錯体を別いることが表ましい。多歴配位子が「acialに配位した列申 とられる等の効果が認められる。ここで、多確配位子はより3つの配位版が占されたら配位八面体型錯体の現性かつ一つである「化学資素」者能参属化学主義をと即用、143百(集等房)]、即ち、多部配位子により3つの配位版が占すされたら配位八面体型結体において、多確配位子により3つの配位版が占すされたら配位八面体型結体において、多確配位子により3つの配位版が占有されたら配位八面体型結体において、多確配位子になるような配置を配位子になるとと変態することを変きないることを変きないた。

【0030】本発明において使用されるアルキル金属化 合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一 般式(4)

 $R_p M X_q$ (4)

(式中、pは0くp≤3であり、qは0≤q<3であっ て、しかもp+qはi1~3である。Mはリナウム、マグ ネシウム、亜鉛、ポロンまたはアルミニウムを表し、R は炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれる 1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシド基、アリ ール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以 上を表す、)で示される化合物が射波なものとして挙げ われる。

【0031】上記一般式(4)において、炭素数1~1

ののアルキル基は特に限定されるものではないが、例え ば、メチル基、エナル基、プロビル基、ブチル基。シク ロペキンル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコ キシド基としては物に限定されるものではないが、例え ば、メトキシド基または フェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特 に限定されるものではないが、例えば、フェニル等等が 挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるもの ではないが、例えば、フッ素、塩素、具素またはヨウ素 が経げられる。

【0032】なお、上記一般式(4)において、MがA 1で、pとqがそれぞれ1.5のとき、A1R_{1.5}X_{1.5} となる。このような化合物は、理論的には存在しない が、通常、慣用的にAl,R、X。のセスキ体として表現 されており、これらの化合物も本発明に含まれる。 【0033】上記一般式(4)で示されるアルキル金属 化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチ ウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec ープチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ジエチ ルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルク ロロマグネシウム、エチルブロモマグネシウム、ジメチ ル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラ ン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリ エチルアルミニウム、トリーn-ブチルアルミニウム。 トリイソブチルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアル ミニウム、トリーnーオクチルアルミニウム、トリシク ロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウ ム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソプチルアル ミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド。 ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシル フェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシク ロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアル ミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリ ド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルア ルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキ クロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチル アルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジク ロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び 活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が好ま しく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウ ム、トリーnーブチルアルミニウム、トリイソブチルア ルミニウム、トリーローヘキシルアルミニウムやトリー n-オクチルアルミニウム等が用いられる。これらのア ルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種 以上を混合して用いることも可能である。アルキル金属 化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1~ 10000当量であり、好ましくは3~3000当量、

【0034】本発明において用いられるアルカン化合物 としては、炭素数1~60の炭化水素化合物であれば制

より好ましくは5~2000当量である。

課なて押いることができる。例えば、フタン、ペンタ ン、ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メナ ルシクロヘキサン、シクロコクタン、ヘアタン、オクタ ン、ノナン、デカン、エイコサン、トリデカン、デトラ ボカン、ベンタデカン、ヘキッドンへ等が耳よしく。そ れらの構造上可能と異性体の全てが使用可能である。よ フタシ、ノナン、デカンである。なお、ヘキサン、ヘア タン、オクタン、ノナン、デカンについては、それらの 構造し可能と発酵をか全てが使用可能である。な アカン、オクタン、ノナン、デカンについては、それらの 構造し可能と発酵をか全てが使用可能である。

【0035】本発明で三脚型構造を有する中性の多序配 位子が配位したクロム錯体とアルキル金属化合物を接触 させてなるエチレンの三量化触媒を調製する際に用いら れるアルカン化合物を10容量%以上存在させることに より、触媒活性は飛躍的に向上する。本発明で当該のエ チレン三量化触媒を調製するに当たり、アルカン化合物 と、特に限定されるものではないがベンゼン、トルエ ン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベ ンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族 炭化水素溶媒や塩化メチレン、クロロホルム 四塩化炭 素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素溶媒を通常とも に用いることができる。また、当該三量化反応の主反応 牛成物である1-ヘキセンを上記アルカン化合物ととも に用いることもできる。さらに、当該三量化餘健を測製 するにあたり、アルカン化合物が10容量%以上含まれ た状態であれば、上記の芳香族炭化水素溶媒や塩素化炭 化水素溶媒を二種以上混合して用いることも可能であ る。また、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度を 調節する目的で、必要に応じて激縮や希釈しても差し支 えない。使用されるアルカン化合物の好ましい使用量 は、接触時の溶液量の10容量%以上であれば良く。よ り好ましくは10~90容量%であり、さらに好ましく は10~80容量%である。

【00361本部所におけるエチレンの三葉化定成は、 アルカン化合物の存在下で、前記のクロム媒体とアルキ ル金属化合物を前もって独独させた後、エチレンを接触 させることにより行うことができる。接触方法は特に刺 膜されないが、例えば、三葉化反応の原料であるエチレンの存在下に、アルカン化合物の存在下でクロム媒体と アルキル金属化合物を接触させて三重化反応を開始する 方法。またはアルカン化合物の存在下でクロム媒体と アルキル金属化合物を接触させて三重化反応を開始する 方法。またはアルカン化合物の存在下でクロム媒体と ルキル金属化合物を指数させて注意、エチレンと 接触させて三量化を応を行う方法が採られる。これらの 場合解写な特を調整されない。

【0037】当底三量化級螺を衝撃する部のクロル網体 の濃度は特に割勝されないが、通常、溶雑11あたり 0、001マイクロモルー10ミリモル・新ましくは 0、01マイクロモルー10ミリモルの濃度で使用され 6、0、001マイクロモルより小さい破壊温度では十 分な活性が得られず、逆に100ミリモルより大きい被 媒温度では独康派任が増加せず経済的でない。10 容量 ※以上のアルカン化合物の存在下で、前記のクロム衛体 とアルキル金原任合物を接続をせる脳の温度は・100 ~250で、哲ましくは0~200でである。接種時間 は特を制限されず、1分~24時間、摂ましくは2分 2時間である。なお、接種時のすべての操作は、空気と 水分を避けて行なうことが望ましい。原料及び溶集は十 が応乾化しておることが好ましい。原料及び溶集は十 分に乾化しておることが好ましい。

【0038】木売明におけるエチレンの三量化反応の温度は、100~250でであるが、好ましくは0~200でである。 飲た匠がは、反応系がエチレン専門気であればやは制限されないが、通常、0.01~3000 kg/cm*であり、好ましくは0.1~3000 kg/cm*であり、好ましくは0.1~300 kg/cm*であり、好ましくは0.1~300 kg/cm*であり、好ましくは0.1~300 kg/cm*である。 また、エチレンは、前辺の圧力を保つようは途域的に供給してもよい、原料ガスであるエチレンには、反応に不過性をガス、例えば、登票、アルゴン、ヘリウム等か含まれていても何ら差と支えない。なお、エナレン当量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい、エチレンは十分に敬爆しておくことが好ましい。

【0039】本発明に対けるエチレンの三量化反応は、 同分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エ チレンの三量化反応等で後、反応液に、例えば、木、ア ルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活料を添加して反応を停止させることができる。火流した原クロム触 鎖は公知の限灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水 溶液による抽出等で除去できる。生成した1ーヘキセン は、公知の検証地交票哲法により反応激とり分離され も、また、副生するボリエチレンは、反応液出口で公知 の適の分解法や1ーヘキセンを蒸留分離する脳の残渣と しているの適の分解法や10年の第一次を200分解法を10年の適の分解法を1ーヘキセンを蒸留分離する部の残渣と

[0040]

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に 説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもの で、本発明はこれらの実施例に限定されるものではな い

【0041】 I R測定: I Rは、高津製作所製 赤外分 光光度計 (FTIR-8100) を用いて、メジョール 法で測定した。

【0042】ガスクロマトグラフィーによる分析:反応 添中に含まれる炭素数4~8の生成物の定量は、GLウ イエンス製 TC−1のカラルを装着した鳥は線形所製 のガスクロマトグラフ(GC−14A)を用いて分析した。分析条件は、望素キャリアを用り、インジェクション 法譲支880℃、提出器温度280℃に設定し、内部 準としてn−ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロ マトグラフに反応落と1.0ヵ1ほ入した後、カラムの 組度を40℃から250℃まで発温することにより行っ

t:

【0043】また、炭素敷10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したの【サイエンス製 TC - 1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC - 14 A) を用いて分析した。分析条件 は、 煙素キャリアを用い、インジェグション温度 500 で、 敷出器温度 900でに設定し、 貯蓄機準 として n ー ヘブタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに 反応液を 1.5 p1 注入した後、カラムの温度を 50℃ から 300で生み発生さとにより行った。

[0044]気体中に含まれる生成物は、クロムバック 製 $A1_00_2$ /KC1のカラムを装着した影響製作別 ガスクロマトクラフ (0C-94) を用いて分析した、分析条件は、選素キャリアを用い、インジェクショル 3組度200% 機出器温度200% 力ら過度120% で記定し、絶対機量般注を用いた、分析は、このオスクロマトクラフに回収した気体を0.2m1注入することにより行った。

【0045】参考例1

内容積100mlのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92.5118 (1970)に説の放伏で金板に三脚型構造をするり以て、5.512 (1970)に説の方法で金板に三脚型構造をするり以て、5.52 (

【0046】比較例1

温度計及び縁計装置を備えた中容積150m1のガラス 朝顔圧反応等器に、参考例17合成した結体人とトルエ 280m1を入れ、混合撹拌した。次いで、トリイソブ チルアルミニウムのトルエン溶液を薄えした。1400 ドリーマ管理12位が与反応容料の返復を80℃にして、反応器内のエチレン肝をゲージ圧で5を g/cm1 在網許するようにエチレンを導入し続け、これらの反応 条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反 応容器中止木を開業で圧入することにより触媒を失活さ せて反応を停止した。

【0047】反応容器を室温まで冷却し、次いで態圧した。反応液中にはポリエチレン等の固体分は認められなかった。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

【0048】実施例1~2

温度計及び撥拌装置を備えた内容積150mlのガラス 製酵圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aと、トル エンにアルカン化合物としてn-ヘキサンを混合した溶 規を80m1と、トリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液を楽温下で導入した。1400 rpmで配替したがら反応等約40m級を80でにして、反応器将のエナレン圧をゲージ圧で5kg/cm*に健持するようにエナレンを導入し続け、これらの反応条件を保った根値で30分反応を行なった。その後、反応等器中は水を塗業で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0049】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガス クロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示った。

【0050】 【表1】

| 実験番号 | 実験番号 ローヘキサン/トルエン | ₹ -1 | 1ーヘキセン活住 | 本リマー/オリコマー オリゴマー分率 [wt8] α-練月 | オル | オート | E wts | α-₩B |
|----------|--|-------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------|----------|----------|---------|
| | [m//m] | [kg/g_Gr/h] | [kg/i-無謀溶液/h] | [8/2] | g | 8 | 30 to | J.W. |
| 比较例1 | . 08/0 | 0.006 | 0.03 | 0.0 | 49.5 36.3 | 36.3 | 14.2 | 99.0 |
| 実施例: | 20/60 | 9.410 | 11.8 | 40.1 | 1.8 | 97.2 | 1,0 | 66 |
| 実施例2 | 26/64 | 9.408 | 11.8 | 0.1 | 2.8 | 2.8 96.0 | 1.2 | 38.8 |
| (*1) 比較6 | (*1)比较例1(120mmol/10)iBu3Ak±4.0mi使用); 実施例1(249mmol/10)iBu3Ai±1.9mi使用); 実施例2(337mmol/10)iBu3Al돧1.4 | E.使用): 実施(| 5 (249mmol/10) Bu | 3AIを1.9mi使用): | 实施例24 | (337mm | ol/i@:Bu | 3AIを1.4 |
| (#5) C67 | (*5) C6オリゴマー中の1ー~キセン会議 | | | | | | | |
| 双毛条件:: | 書祭A(5 mmol); Al/O・中/プガ(| 240): ロチフン | (Би g /om2); 80°С; 3(|)少: 插件梯度(140 | Orpm). | | | |

[0051]

【発明の効果】本発明によれば、10容量%以上のアルカン化合物を含む潜流中で、三脚型構造を有する中性の を確認位さか確応したクロム鎖体とアルキルを編化合物 を接触させることにより得られるエナレンの三星化触媒 は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いる とエチレンから効率よく、かつ高速状的に1ーヘキセン を製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G069 AA06 BA27A BA27B BC16A BC16B BC58A BC58B BE01A BE01B BE14A BE14B BE19A

BE31A BE32A BE33A BE34A BE40A BE45A BE46A BE46B CB47

4H006 AA02 AC21 BA09 BA14 BA29 BA37 BA45 BA46 BA47

4H039 CA19 CL19